

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-225641

(43)Date of publication of application : 20.09.1988

(51)Int.Cl. C08L 23/02
C08K 3/22
C08K 3/38
C08K 5/11
C08K 5/12

(21)Application number : 62-058774

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 16.03.1987

(72)Inventor : HOSHI KAZUO

NAKAGAWA YOSHIO

(54) FLAME-RETARDING OLEFIN POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title polymer composition prevented from marked surface denaturation and deterioration of its chemical resistance, by adding a hydrated metal compound and a dicarboxylic acid (anhydride)derivative to an olefin polymer.

CONSTITUTION: A flame retarding olefin polymer composition containing 100pts. wt. olefin polymer (A) (e.g., ethylene/vinyl acetate copolymer), 50W300pts.wt. hydrated metal compound (B) (e.g., magnesium hydroxide) and 0.1W30pts.wt. dicarboxylic acid derivative or its anhydride (C) (e.g., maleic anhydride-treated polybutadiene). By kneading compounds B and C together, both compounds are combined to form a double salt; therefore the surface of the resin composition can be prevented from marked denaturation and deterioration of chemical resistance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁 (J P) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-225641

⑬ Int. Cl. 4 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)9月20日
C 08 L 23/02 7602-4J
C 08 K 3/22 K E C 8845-4J
3/38 K E F 8845-4J
5/11 K E Q 8845-4J
5/12
審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 難燃オレフィン系樹脂組成物

⑯ 特 願 昭62-58774

⑰ 出 願 昭62(1987)3月16日

⑱ 発 明 者 星 和 雄 東京都港区三田3丁目11番36号 住友ベークライト株式会社内
⑲ 発 明 者 中 川 凱 夫 東京都港区三田3丁目11番36号 住友ベークライト株式会社内
⑳ 出 願 人 住友ベークライト株式会社 東京都港区三田3丁目11番36号

明 細 書

(従来技術)

1. 発明の名称

難燃オレフィン系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

下記の(A)～(C)の成分を含有することを特徴とする難燃オレフィン系樹脂組成物。

- (A) オレフィン系樹脂 100重量部
(B) 水和金属化合物 50～300重量部
(C) ジカルボン酸誘導体、又は無水ジカルボン酸誘導体 0.1～30重量部

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、災害発生による燃焼によっても、ハロゲン系の有害且つ腐蝕性ガスを発生しない、特に電線・ケーブルへの適用を目的とした難燃オレフィン系樹脂組成物に関するものである。

従来、電線、ケーブルをはじめ電器製品の絶縁材料として多用されているポリオレフィン樹脂組成物に難燃性を付与するためには、ポリオレフィンにハロゲン化合物と三酸化アンチモンを添加することにより達成されていた。しかるにこれらの組成物はハロゲン樹脂組成物であり燃焼時にハロゲン化ガスを発生するので人体に有害であり、かつ金属が腐食されるので好ましくなかった。また発煙量が多く視界が悪いため、火災時の人の避難および消火活動は著しく制限されていた。特に、最近では安全面からこのようなハロゲン系ガスを発生しないことが強く要請されるようになってきた。このような情勢を踏まえ、難燃性、有害性の非常に少ない水和金属化合物である無機系難燃剤が注目されるようになってきた。

近年難燃性を付与するために、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等を多量に添加する樹脂組成物となっているが、

① 水酸化マグネシウムは空気中の水分および二

特開昭63-225641(2)

酸化炭素と反応して炭酸マグネシウムに変質し、樹脂組成物表面に炭酸マグネシウムの結晶化物が生成する。

- (2) 水酸化マグネシウム及び水酸化アルミニウムは、酸・アルカリの耐薬品性が著しく劣り、樹脂組成物の表面から、容易に溶解し脱落する。特にpH 2程度の弱酸に対しては、著しく溶出し、表面劣質を招きやすい。等の問題があり、電線ケーブルの実用化が遅れる原因となっていた。

〔発明の目的〕

従って本発明の目的とするところは、これら水和金属化合物を含むことにより起こる表面の劣質および、耐薬品性の著しい低下を防止する樹脂組成物を提供することである。

〔発明の構成〕

本発明の樹脂性樹脂組成物は、

- (A) オレフィン系樹脂 100重量部
(B) 水和金属化合物 50～300重量部
(C) ジカルボン酸誘導体又は

$3H_2O$ ；又は $Al_2(OH)_3$ 、水酸化マグネシウム $(MgO \cdot H_2O)$ ；又は $Mg(OH)_2$ 、水酸化カルシウム $(CaO \cdot H_2O)$ 又は $Ca(OH)_2$ 、水酸化バリウム $(BaO \cdot H_2O)$ 又は $Ba(OH)_2$ 、酸化ジルコニウム水和物 $(2rO \cdot rH_2O)$ 、酸化錫水和物 $(SnO \cdot H_2O)$ 、塩基性炭酸マグネシウム $(3H_2CO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O)$ 、ハイドロタルサイト $(5H_2O \cdot 4MgO \cdot 8H_2O)$ 、ドゥソナイト $(NaCO_3 \cdot 1.5H_2O \cdot 0.5H_2O)$ 、硼砂 $(Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O)$ 、ホウ酸亜鉛 $(2Na_2O \cdot 3ZnO)$ 等である。これらの総重量として50重量部以下では、所望の耐腐蝕効果は得にくく、また300重量部以上では耐張力等の機械物性が低下し、また押出加工性が悪くなる。また特性に応じ、上記の二種以上組み合わせで何ら差しつかえない。更に、樹脂との相溶性及び加工性を改良する為上記水和金属化合物にカップリング剤、脂肪酸、脂肪酸金属等の任意の表面処理を施してもよい。ジカルボン酸誘導体としてはシクン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の飽和型、フマル酸、マレイ

無水ジカルボン酸誘導体

0.1～30重量部

を含有してなる樹脂性樹脂組成物であり、ジカルボン酸誘導体、又は無水カルボン酸誘導体を含有することによって電線・ケーブルの樹脂表面の劣質および耐薬品性の低下防止を特徴とするものである。

本発明において、オレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、エチレンと α -オレフィンとの共重合体、エチレン酢酸ビニルコポリマー、エチレンエチルアクリレートコポリマー、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム等が上げられる。

本発明において使用される水和金属化合物としては、水和金属化合物が、分解開始温度が150～450度の範囲にあって一般式 $M(OH)_n \cdot rH_2O$ （ここにMは金属、n、rは金属の原子価によって定まる1以上の整数、Xは含有結合水を示す数）で表わされる化合物又は酸化合物を含む塩類であり具体的に、例えば水酸化アルミニウム $(Al_2O_3 \cdot$

ン酸等の不飽和型フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の炭酸型などがあげられ、更にこれらのジカルボン酸が、作る塩およびエステル類、例えばマレイン酸のカルボキシル基の水素イオンを陽イオンと置換して得られるジブチル錫マレート、ジオクチル錫マレート等の塩、酢酸フェニル、マロン酸ジエチル、二酢酸エチレン等のエステルがあげられる。

更に、これらを反応基として高分子に化学反応することにより導入した誘導体例えば、エチレン-（無水）マレイン酸-アクリル酸エチルコポリマー、（無水）マレイン化ポリブタジエン、マレイン化ポリブタジエンのエステル化合物等の高分子誘導体が全て含まれる。

また無水ジカルボン酸誘導体としては、これらの構造式にもとづいて算出される値に、無水酢酸安息香酸のように異種のカルボン酸誘導体の混成無水物等も全て含むものとする。

これらの添加量としては0.1重量部以下では効果が薄く、30重量部以上では、水和金属化合物

特開昭63-225641(3)

との反応による結合が容易で押出加工性及び押出加工性の外観がよくなる。

その他の添加物として

本発明の難燃性組成物は所望により、通常使用される添加物例えば酸化防止剤、中和剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、顔料、分散剤、滑剤、増粘剤、発泡剤、金属腐食防止剤、流動調整剤など、またリンおよびホスフィン誘導体の難燃剤、その他の無機質充填剤、パーオキサイド等の架橋剤、潤滑剤等を含有させることもできる。又は電子線照射硬化させることも可能である。

(発明の効果)

本発明の方法に従うと、水和金属化合物とジカルボン酸誘導体又は無水ジカルボン酸誘導体の二成分を含有する系を混練した場合

- (1) ジカルボン酸誘導体は、水和金属化合物の金属陽イオンと反応し、塩塩を形成する
- (2) 無水ジカルボン酸誘導体は、加熱混練時、水和金属化合物の水分により開環し、それと同時に水和金属化合物を取り込み結合し塩塩を形成

する場合

のどの製造方法を用いてもよい。これは(C)のジカルボン酸誘導体又は無水ジカルボン酸誘導体の固体、液体の形態性状により、(1)(2)(3)のどの製造方法を用いてもよいものとする。

また、従来技術と比べ、炭素析出による燃焼抑制効果とは全く別の燃焼抑制効果であり、目的に応じて組成を容易にするため種々の顔料の添加にかかわらずその燃焼抑制効果があるため用途に応じて自由自在にカラーリングが可能である。

(実施例)

以下実施例をあげて説明する。

表に示すように各組成成分を容器内に一括混合し、バンパーロールで混練造粒した。得られた組成物を再度ロールプレスし、各種の測定用試験片を製した。

この試験片を用い水中に浸漬し、この中へ炭酸ガスを吹き込み、炭酸マグネシウム形成によって引き起こされる表面の白化による炭化度、および10%硫酸および3%カセイソーダ水溶液におけ

する。

以上のように水和金属化合物とジカルボン酸誘導体又は、無水ジカルボン酸誘導体の二成分により、(図水)ジカルボン酸誘導体と水和金属化合物との結合が起こり難燃耐熱組成物の炭化の炭質および耐炭品性の低下を防止できるものである。製造方法としては、

水和金属化合物、ジカルボン酸誘導体又は無水ジカルボン酸誘導体の二成分の反応となるので、

特許請求の範囲の

- (A) オレフィン系樹脂 100重量部
- (B) 水和金属化合物 50～300重量部
- (C) ジカルボン酸誘導体又は無水ジカルボン酸誘導体 1～30重量部のうち、
 - (i) (A)(B)(C)を最初から混練製造する場合
 - (ii) (A)(B)をあらかじめ最初に混練し、その後(C)を添加して混練製造する場合、
 - (iii) (B)(C)をあらかじめ混合攪拌するか、又は、(B)に(C)をあらかじめ表面処理操作を施したものを用意し(A)とこれらを混練製造

る重量炭化を重点的に調べた。また難燃性として炭素析出量を測定し、加工性として押出機による押出加工性を評価した。尚、右欄に目標とする性能値を示した。その結果、ジカルボン酸誘導体又は無水ジカルボン酸誘導体の併用した系は、白化度合、硫酸、カセイソーダによる耐炭品性は著しい向上がみられることがわかった。またジカルボン酸誘導体又は無水ジカルボン酸誘導体と水和金属化合物との結合が増し、炭素析出も若干向上し、押出加工性も向上することを見出した。

特開昭63-225641(4)

表 組成物

配合剤	比較例			実施例						
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
(1) A 1 1 5 0	100		50	100				50	80	80
(2) D 9 0 5 2		100	50		100	50	100			
(3) E V - 2 7 0						50		50		
(4) E P 5 7 P									20	20
(5) 水酸化マグネシウム	100	200	200	100	100	100	200	200		100
(6) 水酸化アルミニウム									200	100
(7) P X 8 0 0 0								5		
(8) M - 3 0 0 0 - 2 0				1	5	25	5			
(9) M M - 1 0 0 0 - 3 0									10	
(10) イソペン04										10
(11) 潤滑・安定剤	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
(12) D C P			0.1							0.1
(13) 顔料	黒	黒	黒	ナシ	ナシ	ナシ	黒	黒	黒	ナシ
評価項目										(目標)
(14) 白化度合(20時間)	不可	不可	不可	良	良	優	良	優	優	優・良
(15) 10%硫酸による重量変化(wt%)	-32.0	-54.2	-36.3	-12.4	-13.4	-10.4	-13.4	-21.4	-11.8	-18.5
33%サイソーグによる重量変化(wt%)	-3.0	-8.5	-4.4	-4.0	-3.7	-1.2	-4.4	-3.2	-2.9	-3.0
(16) 酸量指数	25	27	33	27	27	28	33	32	34	35
(17) 押出加工性	良	良	可	優	優	優	優	優	優	優・良
総合評価	不可	不可	不可	良	良	優	良	優	優	優・良

(*) 実施例6の場合、水和金属化合物として水酸化アルミニウムを使用している。

(14)試験では炭酸マグネシウムを形成せず色化しなかった。

- (1) 日本石油化学工業
レクスロンEBA
- (2) 日本石油化学工業
ソフトレックス VLDPE
- (3) 三井化学ポリケミカル工業
エチレン-酢酸ビニル共重合体
- (4) 日本合成ゴム工業
EPDM
- (5) 昭和化学工業
キスマスB
- (6) 昭和電工工業
ハイジライトH42
- (7) 住友化学工業工業
ボンダイン エチレン-無水マレイン酸-アクリル酸共重合体樹脂
- (8) 日本石油化学工業
無水マレイン化液状ポリブタジエン
- (9) 日本石油化学工業
メタクリル化液状ポリブタジエン(200のエステル化合物)

- (10) 興クラレ工業
イソブチレン-無水マレイン酸共重合体樹脂
- (11) 三井化成工業工業
サンファックス171P 1.0
テバガイギー樹脂
イルガノックス1075 0.3
住友化学工業工業
スミライザーWXR 0.3
- (12) ジクミルパーオキシサイト(過酸化物発生剤)
- (13) 顔料 黒の場合:
VALCAN 9A-32 3.0
- (14) イオン交換水14に5cm×5cm×1mmのプレスシートを浸漬し、その中へ炭酸ガス100ml/minを吹き込み20時間後に取出しその白化度合(炭酸マグネシウム結晶生成)を目視観察した。
- (15) 試験片形状 JIS 3号ダンベル使用、1mm 浸漬回数10日間
- (16) JIS K7201による

特開昭63-225641(5)

(11) 50mmφ車輪引出器150-160-
170-180でし/025 CR2.5
チューブ押出 内径15φ、外径18φ
評価 優>良>可>不可の順

特許出願人 佐友ベークライト株式会社

-309-

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)